

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 1 7 4 8 4

(43) 公開日 平成8年 (1996) 8月27日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|---------|--------|
| C 0 3 C | 3/068 | | C 0 3 C | 3/068 |
| | 3/15 | | | 3/15 |
| | 3/155 | | | 3/155 |
| G 0 2 B | 1/02 | | G 0 2 B | 1/02 |

審査請求 未請求 請求項の数 1

F D

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-47731

(22) 出願日 平成7年 (1995) 2月13日

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72) 発明者 小野沢 雅浩

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(54) 【発明の名称】 光学ガラス

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、屈折率 (n_d) が 1. 6 5 ~ 1. 9 0、アッペ数 (ν_d) が 3 5 ~ 6 5 の範囲の光学恒数を有し、かつ、失透に対する十分なる安定性を示す光学ガラスを提供することにある。

【構成】 必須成分が重量%で、B₂O₃ 1 ~ 4 5 %、L a₂O₃ 1 ~ 5 0 %、L u₂O₃ 0. 5 ~ 3 0 %、R O (ただし、R = Z n、M g、C a、S r、B a) 1 ~ 4 5 % から成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、 B_2O_3 1~45%、 SiO_2 0~30%、 GeO_2 0~10%、ただし、 $B_2O_3+SiO_2+GeO_2$ の合計量 10~45%、 La_2O_3 1~50%、 Lu_2O_3 0.5~30%、 Y_2O_3 0~20%、 Gd_2O_3 0~20%、 Yb_2O_3 0~20%、ただし、 $La_2O_3+Lu_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3$ の合計量 15~65%、 RO （ただし、 $R=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba$ ） 1~45%、 Al_2O_3 0~5%、 TiO_2+ZrO_2 の合計量 0~20%、 $Ta_2O_5+Nb_2O_5+WO_3$ の合計量 0~40%、 R'_2O （ただし、 $R'=Li, Na, K$ ） 0~10%、 Sb_2O_3 0~2%、の各成分を含有し、かつ、屈折率（ nd ）が1.65~1.90、アッペ数（ νd ）が35~65の範囲の光学恒数を有することを特徴とする光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、屈折率（ nd ）が1.65~1.90、アッペ数（ νd ）が35~65の範囲の光学恒数を有する光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、前記光学恒数を有する光学ガラスとしては B_2O_3 および La_2O_3 を主成分としたガラスが種々知られている。例えば、 $B_2O_3-SiO_2-La_2O_3-BaO-ZrO_2$ 系、 $B_2O_3-La_2O_3-Gd_2O_3-RO$ および/または Al_2O_3 系（ RO は2価金属酸化物）、 $B_2O_3-SiO_2-La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-Ta_2O_5$ 系および/または $B_2O_3-SiO_2-La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-ZnO$ 系、 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-RO-Li_2O$ 系等のガラスが、それぞれ特開昭51-34914号、特開昭48-61517号、特公昭52-48609号、特開昭55-116641号および特開昭60-221338号等の各公報において提案されている。一般的にこれらのガラスは耐失透性に劣っていることから、前記各公報に掲載のガラスはいずれも耐失透性の改善に重点がおかれているが十分ではなく、ガラス成形上さらに耐失透性に優れたガラスの開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、屈折率（ nd ）が1.65~1.90、アッペ数（ νd ）が35~65の範囲の光学恒数と大量生産し得るに十分な失透に対する安定性（耐失透性）を示す光学ガラスを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明者は、鋭意試験研究を重ねた結果、特定範囲の $B_2O_3-La_2O_3-Lu_2O_3-RO$ 系ガラスにおいて、

前記光学定数を維持しつつ、一段と優れた耐失透性を示すことを見だし、本発明をなすに至った。

【0005】本発明にかかる光学ガラスの特徴は、重量%で、 B_2O_3 1~45%、 SiO_2 0~30%、 GeO_2 0~10%、ただし、 $B_2O_3+SiO_2+GeO_2$ の合計量 10~45%、 La_2O_3 1~50%、 Lu_2O_3 0.5~30%、 Y_2O_3 0~20%、 Gd_2O_3 0~20%、 Yb_2O_3 0~20%、ただし、 $La_2O_3+Lu_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3$ の合計量 15~65%、 RO （ただし、 $R=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba$ ） 1~45%、 Al_2O_3 0~5%、 TiO_2+ZrO_2 の合計量 0~20%、 $Ta_2O_5+Nb_2O_5+WO_3$ の合計量 0~40%、 R'_2O （ただし、 $R'=Li, Na, K$ ） 0~10%、 Sb_2O_3 0~2%、の各成分を含有することにある。

【0006】本発明による $B_2O_3-La_2O_3-Lu_2O_3-RO$ 系ガラスは、上記目的達成に当たり、 $B_2O_3-La_2O_3-RO$ 系ガラスに、種々の成分中、とくに Lu_2O_3 成分を共存させることがきわめて重要であるという従来技術にない知見にもとづいて構成されている点に特徴がある。

【0007】次に、上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。本発明の光学ガラスにおいて、 B_2O_3 、 SiO_2 および GeO_2 の各成分は、ガラス形成成分であるが、そのうち B_2O_3 成分の量が1%未満であるとガラスの失透傾向が増大し、また45%を超えると B_2O_3 成分の揮発により均質なガラスが得られなくなると同時に、ガラスの化学的耐久性が劣化する。また、 SiO_2 成分の量が30%を超えると溶解性の悪化から均質なガラスを得難くなる。さらに GeO_2 成分は光学恒数調整のため添加し得るが、その量は10%までで十分である。しかし B_2O_3 、 SiO_2 および GeO_2 各成分の1種または2種以上の合計量はガラスの失透防止のため10%以上必要であり、またこれらの成分の合計量が45%を超えると目標の光学恒数を維持できなくなる。

【0008】 La_2O_3 成分は、前記の光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であるが、その量が1%未満では、 Lu_2O_3 との共存によるガラスの耐失透性改善効果が十分に得られず、50%を超えるとガラスはかえって失透しやすくなる。

【0009】 Lu_2O_3 成分は、本発明のガラスにおいて La_2O_3 成分と共存させることによってガラス化範囲を拡大し、一段と良好な耐失透性を示すことを見出した重要な成分であるが、その量が0.5%未満では、その効果が十分でなく、また、その量が30%を超えると、ガラスはかえって失透しやすくなる。

【0010】 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 の各成分

は、前記光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であり、 La_2O_3 および Lu_2O_3 と合わせてガラス組成を多成分化することにより、耐失透性に優れたガラスが得られる。しかし、上記の諸効果を得るためには、これら5成分のうちの2種以上の合計量を15%以上にする必要がある。またこれらの成分の量が65%を超えるとガラスはかえって失透しやすくなる。

【0011】 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の各成分は、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これら2価金属酸化物成分の上記諸効果を得るためには、これらの成分の1種または2種以上の合計量が1%以上必要である。しかし、これらの成分の量が45%を超えるとガラスの化学的耐久性が著しく悪化する。

【0012】 Al_2O_3 成分は、ガラスの化学的耐久性改善のために任意に添加し得るが、その量は5%までで十分である。

【0013】 TiO_2 、 ZrO_2 の各成分は、ガラスの化学的耐久性改善および光学恒数調整のため任意に添加し得るが、これらの成分の1種または2種の合計量が20%を超えるとガラスは失透しやすくなる。

【0014】 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 および WO_3 の各成分は、ガラスの耐失透性改善および光学恒数調整のため任意に添加し得るが、これらの成分の1種または2種以上の合計量が40%を超えるとガラスは失透しやすくなる。

【0015】 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の各成分はガラスの溶融性改善のために添加し得るが、これらの成分の

1種または2種以上の合計量が10%を超えると化学的耐久性が著しく悪化する。

【0016】 Sb_2O_3 成分はガラスの溶融の際の清澄剤として任意に添加し得るが、その量は2%以下で十分である。

【0017】なお、本発明のガラスに上記以外の成分、例えば F 、 Bi_2O_3 、 HfO_2 、 Cs_2O および SnO 等の成分の合計3%程度まで、光学恒数の調整、ガラスの溶解性および失透性の改善のため必要に応じ添加してもさしつかえない。

【0018】

【実施例】次に、本発明の光学ガラスにかかる実施組成例(No. 1~No. 10)および前記従来の光学ガラスの比較組成例(No. 11~No. 13)についてそれぞれ得られたガラスの屈折率(n_d)、アッベ数(v_d)および失透試験の測定結果とともに表1に示した。

【0019】失透試験はガラス成形時に発生する失透を対象とした試験であり、白金製の50ccポットにガラス試料80gを入れて、電気炉中で各ガラスの溶融性の難易度に応じて、各試料を1100~1300℃の温度で2時間溶融した後、降温して各試料を1000℃、975℃および950℃で2時間保温した後、炉外に取り出して失透の有無を顕微鏡により観察したもので、その結果、失透が認められないガラスは○印で、また失透が認められたガラスは×印で示した。

【0020】

【表1】

単位；重量%

| | 実 施 例 | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiO ₂ | 30.0 | 15.0 | | 2.0 | 20.0 |
| B ₂ O ₃ | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 |
| GeO ₂ | | | | 10.0 | |
| La ₂ O ₃ | 1.0 | 10.0 | 10.0 | 40.0 | 28.0 |
| Lu ₂ O ₃ | 30.0 | 5.0 | 18.0 | 5.0 | 2.0 |
| Y ₂ O ₃ | | | | | |
| Gd ₂ O ₃ | | | | 10.0 | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | | |
| ZnO | | | | 1.0 | 5.0 |
| MgO | | 3.0 | | | |
| CaO | 10.0 | | 4.0 | | 5.0 |
| SrO | | 7.0 | | | 3.0 |
| BaO | 10.0 | | 41.0 | | 5.0 |
| Al ₂ O ₃ | 1.0 | | 5.0 | | 0.5 |
| TiO ₂ | 3.6 | 20.0 | 7.0 | | |
| ZrO ₂ | 6.5 | | 3.0 | 2.5 | 7.5 |
| Ta ₂ O ₅ | | | | 18.5 | |
| Nb ₂ O ₅ | 4.9 | 22.0 | | 1.0 | |
| WO ₃ | | 3.0 | 1.0 | | |
| Li ₂ O | 1.0 | | 1.0 | | 4.0 |
| Na ₂ O | | 5.0 | | | |
| K ₂ O | | 5.0 | | | |
| Sb ₂ O ₃ | 1.0 | | | | |
| nd | 1.665 | 1.876 | 1.741 | 1.856 | 1.692 |
| νd | 42.7 | 35.2 | 37.5 | 40.9 | 51.6 |
| 失透試験 | 1000℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 975℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 950℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【表1】

単位；重量%

| | 実 施 例 | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| SiO ₂ | | 5.0 | | 6.0 | |
| B ₂ O ₃ | 20.0 | 25.0 | 28.0 | 30.0 | 45.0 |
| GeO ₂ | | | 5.0 | | |
| La ₂ O ₃ | 17.0 | 50.0 | 20.0 | 23.5 | 29.0 |
| Lu ₂ O ₃ | 3.0 | 0.5 | 20.0 | 1.5 | 1.0 |
| Y ₂ O ₃ | 2.0 | | 7.0 | 6.0 | 10.0 |
| Gd ₂ O ₃ | 2.0 | | | | 5.0 |
| Yb ₂ O ₃ | 2.0 | 14.5 | 3.0 | | |
| ZnO | | | | 23.1 | 5.0 |
| MgO | | | | | |
| CaO | | | 5.0 | | |
| SrO | | | | | |
| BaO | 6.5 | 1.0 | | | |
| Al ₂ O ₃ | 2.5 | | | | |
| TiO ₂ | | | | 0.1 | |
| ZrO ₂ | | 3.9 | | 6.0 | 2.0 |
| Ta ₂ O ₅ | | | | | |
| Nb ₂ O ₅ | 40.0 | | | | |
| WO ₃ | | | 5.0 | | |
| Li ₂ O | | | 5.0 | 3.3 | 3.0 |
| Na ₂ O | | | | | |
| K ₂ O | 5.0 | | | | |
| Sb ₂ O ₃ | | 0.1 | 2.0 | 0.5 | |
| nd | 1.899 | 1.779 | 1.729 | 1.708 | 1.691 |
| vd | 38.0 | 47.7 | 52.5 | 48.9 | 56.8 |
| 失速試験 | 1000℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 975℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 950℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【表1】

| | 比較例 | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | 11 | 12 | 13 |
| SiO ₂ | 2.0 | 20.0 | |
| B ₂ O ₃ | 10.0 | 20.0 | 45.0 |
| GeO ₂ | 10.0 | | |
| La ₂ O ₃ | 45.0 | 28.0 | 1.0 |
| Lu ₂ O ₃ | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | 10.0 |
| Gd ₂ O ₃ | 10.0 | 2.0 | 5.0 |
| Yb ₂ O ₃ | | | |
| ZnO | 1.0 | 5.0 | 5.0 |
| MgO | | | |
| CaO | | 5.0 | |
| SrO | | 3.0 | |
| BaO | | 5.0 | |
| Al ₂ O ₃ | | 0.5 | |
| TiO ₂ | | | |
| ZrO ₂ | 2.5 | 7.5 | 2.0 |
| Ta ₂ O ₅ | 18.5 | | |
| Nb ₂ O ₅ | 1.0 | | |
| WO ₃ | | | |
| Li ₂ O | | 4.0 | 3.0 |
| Na ₂ O | | | |
| K ₂ O | | | |
| Sb ₂ O ₃ | | | |
| nd | 1.857 | 1.690 | 1.693 |
| νd | 40.9 | 51.8 | 56.9 |
| 失透試験 | 1000℃ | ○ | ○ |
| | 975℃ | × | × |
| | 950℃ | × | × |

【0021】表1に見られるとおり、本発明の実施例のガラスはいずれも前記所定の光学恒数を有している。また、Lu₂O₃を含有しない、No. 11～No. 13の比較例のガラスに比べ、これらのガラスはいずれも耐失透性に優れ、さらに均質化しやすい。このため前記実施例のガラスは製造が容易である。なお、本発明の表1記載の実施組成例のガラスは、いずれも酸化物、炭酸塩および硝酸塩等の通常の光学ガラス原料を用いて所定の割合で秤量混合した後白金坩堝に投入し、組成による熔融の難易度に応じて1000～1300℃の温度で2～4時間熔融し、攪拌均質化した後適当な温度に下げて金型等に鋳込み徐冷することにより容易に得ることができる。

【0022】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の光学ガラスはB₂O₃-La₂O₃-Lu₂O₃-RO系の特定組成を有するものであるから、屈折率(nd)が1.65～1.90、アッペ数(νd)が35～65の範囲の光学定数と従来のガラスに比べて一段と優れた耐失透性を有するガラスが得られる。